

doi: 10.12029/gc20210508

许乃政, 龚建师, 檀梦皎, 叶永红, 周锴锷, 朱春芳, 束龙仓, 孟丹. 2021. 淮河流域高砷地下水的形成演化过程及其环境健康风险[J]. 中国地质, 48(5): 1418–1428.

Xu Naizheng, Gong Jianshi, Tan Mengjiao, Ye Yonghong, Zhou Kaie, Zhu Chunfang, Shu Longcang, Meng Dan. 2021. Hydrogeochemical processes and potential exposure risk high-arsenic groundwater in Huaihe River Basin, China[J]. *Geology in China*, 48(5):1418–1428(in Chinese with English abstract).

淮河流域高砷地下水的形成演化过程及其环境健康风险

许乃政^{1,2}, 龚建师^{1,2}, 檀梦皎¹, 叶永红¹, 周锴锷¹, 朱春芳¹, 束龙仓³, 孟丹⁴

(1. 中国地质调查局南京地质调查中心, 江苏南京 210016; 2. 自然资源部流域生态地质过程重点实验室, 江苏南京 210016; 3. 河海大学, 江苏南京 210098; 4. 首都师范大学, 北京 100048)

摘要:砷(As)有确定的环境健康风险, 饮用高砷地下水是人类遭受 As 暴露风险的主要途径, 研究 As 在地下水中的分布、迁移、富集规律是世界范围的一个重要环境公共卫生问题。淮河流域是中国新发现的高砷地下水分布区域, 本次以流域内典型高砷地下水域为天然实验场, 通过分析地下水水文地球化学数据, 解析高砷地下水的形成演化过程, 追溯砷污染物的来源及溶出释放过程, 评估其潜在污染风险。结果表明: As、F 是影响研究区水质的主要无机化学物质, 浓度分别为(5.75±5.42) μg/L、(1.29±0.40) mg/L, 超过世界卫生组织饮用水推荐准则值的测试样品比例分别为 23%、31%, 呈现高暴露污染风险。根据水化学图解与矿物饱和指数计算, 研究区地下水受蒸发作用、岩盐溶解、水岩相互作用等过程的共同影响。高砷地下水总碱度主要分布在 400~700 mg/L, 化学类型主要为 HCO₃-Na 型, 高砷地下水更大程度受到蒸发作用、阳离子交换作用的影响。高砷地下水的 As 可能源自含水层原生砷的溶出释放, 含砷矿物氧化溶解与还原活化可能是高砷地下水形成的主要机制。

关键词:高砷地下水; 水文地球化学; 水岩相互作用; 砷的来源与活化; 淮河流域; 地质调查工程; 太和县; 安徽
中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3657(2021)05-1418-11

Hydrogeochemical processes and potential exposure risk of high-arsenic groundwater in Huaihe River Basin, China

XU Naizheng^{1,2}, GONG Jianshi^{1,2}, TAN Mengjiao¹, YE Yonghong¹, ZHOU Kaie¹, ZHU Chunfang¹, SHU Longcang³, MENG Dan⁴

(1. Nanjing Center, China Geological Survey, Nanjing 210016, Jiangsu, China; 2. Key Laboratory of Watershed Eco-Geological Processes, Ministry of Natural Resources, Nanjing 210016, Jiangsu, China; 3. Hohai University, Nanjing 210098, Jiangsu, China; 4. Capital Normal University, Beijing 100048, China)

Abstract: Arsenic (As) poses a danger to environmental health, and drinking arsenic-rich groundwater is a key exposure risk for humans. The study on distribution, migration, and enrichment of As in groundwater is an important worldwide environmental and public health problem. Huaihe River Basin is presently defined as a region of high-arsenic groundwater in China. In this study, a

收稿日期: 2021-03-31; 改回日期: 2021-07-05

基金项目: 中国地质调查项目(DD20190354)和江苏省自然科学基金(BK20151093)联合资助。

作者简介: 许乃政, 男, 1971 年生, 研究员, 主要从事环境科学研究; E-mail: xzzz100@sina.com。

通讯作者: 龚建师, 男, 1981 年生, 高级工程师, 主要从事水文地质学研究; E-mail: 593591934@qq.com。

typical high arsenic groundwater area in the basin was selected as the natural experimental site to analyze the formation and evolution of high arsenic groundwater through the analysis of groundwater hydrogeochemical data, to trace the source and dissolution of arsenic pollutants, and evaluate the potential pollution risk. The results showed that As and F were the main inorganic chemical substances affecting the water quality in the study area, with concentrations of $(5.75 \pm 5.42) \mu\text{g/L}$ and $(1.29 \pm 0.40) \text{mg/L}$ respectively, the ratio of test samples exceeding the recommended drinking water standards of the World Health Organization by 23% and 31% respectively. According to the hydrochemical diagram and the calculation of mineral saturation indices, the groundwater in the study area underwent evaporation, halite dissolution, and water-rock interaction. The total alkalinity of high-arsenic groundwater ranged mainly between 400 and 700 mg/L, and the hydrogeochemical type was mainly of $\text{HCO}_3\text{-Na}$. High-arsenic groundwater was largely affected by evaporation and cation exchange. Arsenic in high-arsenic groundwater derived from the dissolution and release of geogenic arsenic in aquifer. The oxidation dissolution and reduction activation of As-bearing minerals may be the main mechanism of the formation of high arsenic groundwater.

Key words: high-arsenic groundwater; hydrogeochemistry; water-rock interaction; source of arsenic and its mobilization; Huaihe River Basin; geological survey engineering; Taihe; Anhui Province

About the first author: XU Naizheng, male, born in 1971, researcher, engaged in the study of environmental science; E-mail: 727477887@qq.com.

About the corresponding author: GONG Jianshi, male, born in 1981, senior engineer, mainly engaged in hydrogeological investigation and research; E-mail: janse101@163.com.

Fund support: Supported by the project of China Geological Survey (No. DD20190354) and Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No. BK20151093).

1 引言

砷(As)在自然界普遍存在,是国际癌症研究机构(IARC)列出的第I类明确致癌物(WHO, 2011; Shahid et al., 2018)。饮用水砷浓度最敏感的毒性阈值尚未确定,世界卫生组织推荐的饮用水砷浓度限值为 $10 \mu\text{g/L}$ (WHO, 2011)。美国环境保护署(EPA)和国家研究委员会(NRC)指出,长期饮用浓度低至 $5 \mu\text{g/L}$ 甚至 $3 \mu\text{g/L}$ 的水可能会对人类健康造成慢性影响,引发癌症(Taheri et al., 2017)。饮用高砷地下水是人类遭受砷暴露风险的主要途径,全球有超过1亿人承受高砷地下水的暴露风险,其中中国有1900万(Duan et al., 2017; Li et al., 2017; Cao et al., 2018; Shahid et al., 2018)。

高砷地下水在全球分布广泛,南亚、东南亚是地下水砷污染的典型地区,已经开展过深入而广泛的地球化学研究,解析高砷地下水的形成演化过程,追溯砷的来源及其溶出释放机制(Tang et al., 1996; Wang et al., 1998; Deng et al., 2009; Xie et al., 2012; Li et al., 2013; Gan et al., 2014; Hu et al., 2015; Gupta et al., 2017; Zhang et al., 2017; Han et al., 2017; Li et al., 2018; Gillispie et al., 2019; Gao et al., 2020)。含砷矿物氧化溶解及还原活化是高砷地下水形成的主要机

制(Gupta et al., 2017; Zhang et al., 2017; Shahid et al., 2018; Gillispie et al., 2019; Stopelli et al., 2020)。中国高砷地下水主要分布在大同盆地、江汉平原、河套盆地、银川盆地等内陆平原区;淮河流域是中国新发现的高砷地下水集中分布区,高砷地下水分布范围广,影响人口众多。根据2010年代开展的淮河流域地下水分析数据统计预测,淮河流域大部分地区的砷暴露风险概率大于0.4,统计发现流域内各村庄监测水井As浓度超过 $10 \mu\text{g/L}$ 的比例达17%,最高检测值为 $620 \mu\text{g/L}$ (Li et al., 2017)。

高砷地下水的形成是在水岩相互作用过程中多因素共同作用的结果。淮河流域富砷地下水砷污染系原生成因,以前的研究工作主要集中在地下水As的水文地球化学分布、饮水型砷中毒地方病的地理分布等方面(Zhang et al., 2010; Chen et al., 2013; Li et al., 2017)。淮河流域高砷地下水的研究程度低,缺乏对高砷地下水的形成过程及其影响因素的深入解析,高砷地下水的形成演化机制不明。本次研究选择淮河平原代表性的高砷地下水小尺度流场,针对以往研究的薄弱环节,运用地下水水文地球化学分析方法,主要研究目标为:(1)分析典型高砷地下水的水文地球化学特征,评估其污染风险;(2)解析高砷地下水的形成演化过程;(3)追溯

砷污染物的来源及溶出释放过程。开展高砷地下水的形成演化过程研究,为淮河流域高砷地下水的治理与公共健康风险控制提供科学依据。

2 研究区概况

淮河流域地处中国东部,流域西起桐柏山、伏牛山,东临黄海,南以大别山、江淮丘陵、通扬运河及如泰运河分界,北以黄河、泰山为界与黄河流域毗邻,地理坐标:111°55′~121°25′E, 30°55′~36°36′N,面积为27万km²。该流域处于中国南北气候过渡带,属暖温带半湿润季风气候区,年平均气温11~16℃。其地质构造上位于华北板块、扬子板块、秦岭造山系3个构造单元的交接地带(Zhang et al., 2015)(图1)。

研究区安徽省太和县位于淮河流域中部,以冲积平原地貌为主,海拔高程一般15~50 m,地势由西北向东南微倾。研究区分布最广的地下水类型为松散岩类孔隙水,水文地质分区划分为淮河中游淮北冲积平原区。自新近纪(23 Ma)以来,淮河流域形成了巨厚的新近系、第四系松散沉积物,为区域地下水的形成与分布提供了良好的水文地质条件。研究区地下水系统自上而下划分为浅层、中深层、深层含水系统(Li et al., 2018)。浅层地下水赋存于50 m以浅的全新统、上更新统地层,与大气降水、地表水关系密切,地下水埋深一般为2~4 m,均在极限蒸发深度以内,蒸发是浅层地下水的主要排泄途径。中深层地下水赋存于50~150 m的中、下更新统地层,深层地下水主要赋存于150~500 m的新近系(图1)。由于中、深层地下水埋藏较深(埋深大于50 m),含水层之间有着黏性土层相隔,不能直接接受大气降水的补给,径流缓慢,人工开采是深层地下水的主要排泄途径。

3 调查研究方法

太和县是淮河平原典型的高砷地下水分布区(图1),本次研究选择太和县马集镇及相邻区的高砷地下水小尺度流场为天然实验场,采集测试地下水样品。本次研究采用精度为1 km×1 km(局部1 km×0.5 km)的近似网格法布设采样点。本次研究于2019年5、9月采集样品,共采集地下水样64件。采

集的地下水样品,主要取自研究区井深不到50 m的浅井,水位埋深4~50 m,含水层为第四系砂层、细砂层、粉砂层。

地下水样品水化学分析了As、K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、F⁻、Br⁻、总碱度和总酸度。阳离子(Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺)采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定,阴离子(HCO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、F⁻、Br⁻)用离子色谱法测定,总碱度、总酸度采用酸滴定法测定,地下水As浓度测试采用荧光光谱仪(AFS-820,中国),As检出限为0.05 μg/L,精密度<1.0%。样品测试分析由中国地质调查局南京地质调查中心实验测试中心完成。研究区地下水化学分析结果见表1。

根据热力学原理,水岩反应中矿物的溶解与沉淀由各种矿物在地下水中的饱和指数(SI)决定,利用SI可以识别水质和水化学演化过程(Zhu et al., 2011; Han et al., 2014; Taheri et al., 2017)。SI的数学表达式为:

$$SI = \lg IAP/Ks$$

其中IAP是离子活性积,Ks是矿物的平衡常数。SI<0、SI=0、SI>0分别为矿物处于溶解、平衡、沉淀阶段的热力学判据,通常认为0.5>SI>-0.5为近饱和状态。

地下水化学分析以SPSS 19.0为平台对数据进行描述统计、相关分析、回归分析,以Phreeqc 3.40为平台选择确定矿物相,计算矿物饱和指数,专题图以Coreldraw X4、AquaChem 3.70为平台制作。

4 结果与分析

4.1 地下水质量评价

根据地下水化学测试分析结果,依据国家地下水质量标准GB/T 14848-2017分类标准(MLR, 2017),地下水中As、Cu、Mo、Ba、Na⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、CO₃²⁻、NO₃⁻、NO₂⁻、F⁻、COD、I、TDS、Mn、HBO₂等的均值、标准差与质量分类见表1。影响太和马集研究区松散岩类孔隙水水质的主要无机组分是砷、钡、钠、氯、氟、碘、锰、硝酸盐、硫酸盐、硼、溶解性总固体,其中砷、氟、锰、钠、硼是最主要影响因素,单项指标超过地下水质量Ⅲ类标准的样品比例均超过50%(表1、表2)。

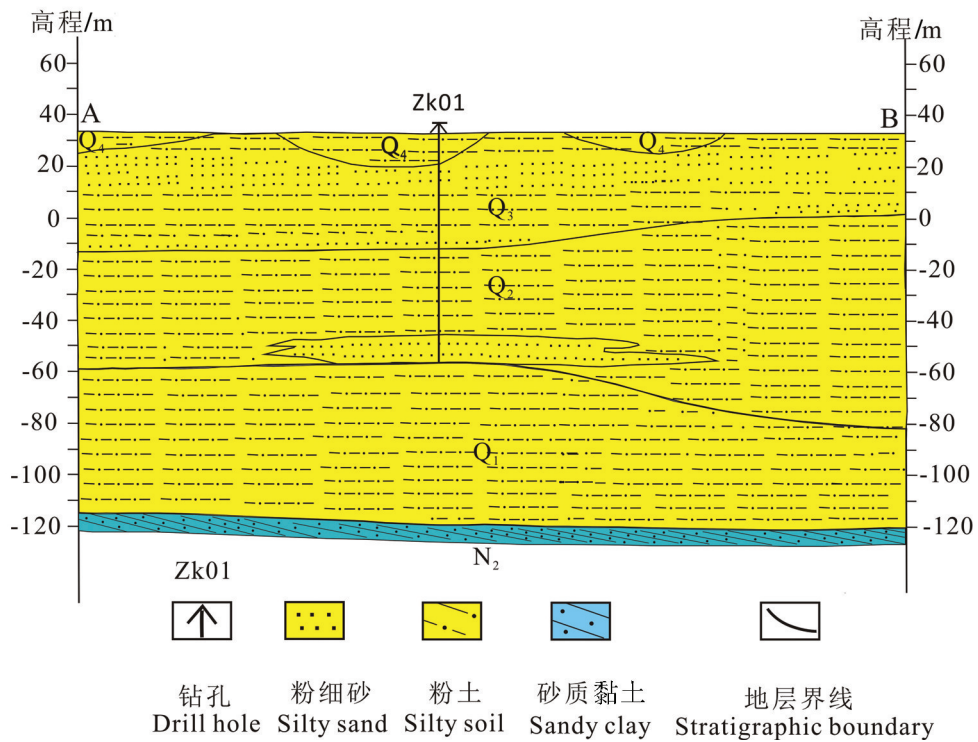
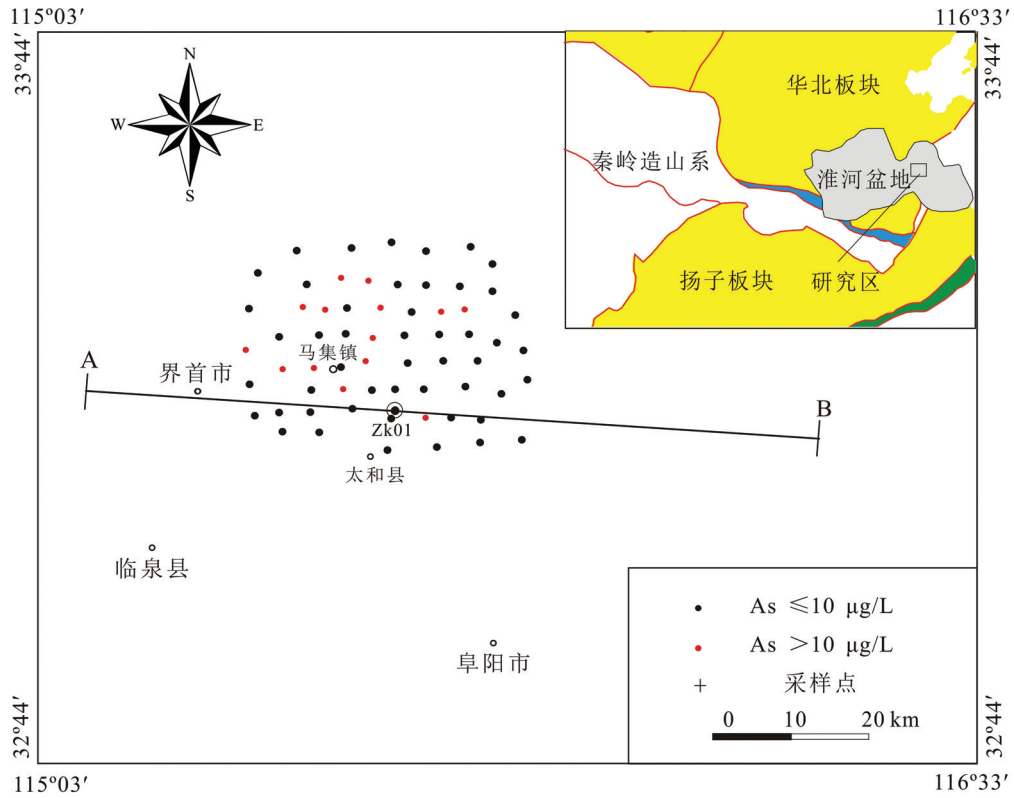


图1 淮河流域安徽太和县地质背景、采样部署及水文地质剖面

Fig.1 Geological background, sampling sites and hydrogeological profile of Taihe County of Anhui Province in Huaihe River Basin

表1 淮河流域安徽太和县地下水化学测试分析(2019年6月、9月采样)

Table 1 Chemical assay data of groundwater quality in Taihe County of Anhui Province in Huaihe River Basin (sampled in June and September 2019)

采样编号	pH	As /($\mu\text{g/L}$)	K ⁺ /(mg/L)	Na ⁺ /(mg/L)	Ca ²⁺ /(mg/L)	Mg ²⁺ /(mg/L)	Cl ⁻ /(mg/L)	SO ₄ ²⁻ /(mg/L)	HCO ₃ ⁻ /(mg/L)	F ⁻ /(mg/L)	Br ⁻ /($\mu\text{g/L}$)	总碱度 /(mg/L)	总酸度 /(mg/L)	TDS /(mg/L)
1	7.02	0.23	0.34	38.7	105	40.0	69.8	67.1	362	0.84	37.5	297	7.51	539
2	8.05	3.92	0.62	371	27.2	35.3	16.3	99.6	1083	1.27	81.1	888	5.00	1080
3	7.18	0.38	0.64	153	28.8	30.6	5.60	30.3	583	1.96	35.7	478	<3.00	536
4	7.05	10.2	0.57	36.0	65.0	41.7	16.5	61.3	372	1.10	29.5	305	<3.00	404
5	7.15	9.12	0.50	158	32.6	25.3	22.0	38.1	532	1.52	57.2	466	<3.00	538
6	7.33	0.35	0.45	104	166	50.7	136	93.2	628	0.54	66.3	515	20.0	859
7	7.06	4.55	0.78	70.2	90.4	60.3	194	20.6	399	0.97	98.9	327	5.00	633
8	7.45	13.5	0.56	220	30.3	30.8	8.40	53.1	706	1.62	54.8	617	<3.00	691
9	8.18	11.5	0.65	392	27.1	33.2	18.4	99.1	1170	1.38	76.2	959	5.00	1140
10	7.39	5.10	0.91	320	45.8	48.8	172	181	672	1.20	296	583	<3.00	1100
11	7.18	12.7	0.55	138	32.1	38.9	12.4	47.9	583	1.66	63.2	478	<3.00	556
12	7.07	0.56	0.53	110	63.9	38.3	46.3	62.2	463	1.67	41.2	380	<3.00	572
13	7.2	11.6	0.71	185	37.0	28.5	52.9	64.1	601	1.04	109	493	<3.00	664
14	7.49	11.6	0.56	306	19.6	19.5	35.3	74.0	789	1.79	98.3	647	<3.00	843
15	7.07	0.67	0.58	84.6	32.5	36.4	3.20	19.2	452	2.40	26.4	387	<3.00	399
16	7.09	<0.20	0.26	65.2	155	61.0	120	132	495	0.62	86.7	406	7.51	822
17	7.34	0.30	0.68	276	40.0	60.1	157	168	615	1.75	159	527	<3.00	1000
18	8.19	0.96	0.84	401	25.4	42.7	8.70	143	1110	1.55	164	925	<3.00	1170
19	7.35	20.4	0.69	251	46.3	43.9	124	69.2	688	1.26	143	564	<3.00	874
20	7.23	17.7	0.81	288	46.8	58.4	203	144	622	1.24	252	508	<3.00	1040
21	7.58	6.54	0.83	435	46.3	57.4	210	303	807	1.09	324	662	<3.00	1450
22	7.22	2.68	0.53	177	28.8	31.2	13.8	36.6	615	1.42	50.5	504	<3.00	590
23	7.77	0.54	0.90	288	49.5	67.4	109	194	784	1.39	279	643	7.51	1090
24	7.56	4.24	0.66	262	18.9	30.2	5.00	60.3	794	2.60	121	651	<3.00	768
25	7.06	15.6	0.42	43.6	50.8	40.0	3.30	30.1	410	0.72	20.6	339	<3.00	370
26	7.13	0.84	0.60	170	31.5	30.6	41.6	79.6	509	1.54	92.5	455	<3.00	605
27	7.13	16.3	0.47	150	28.0	23.1	4.30	19.1	555	1.52	48.1	455	<3.00	498
28	7.51	18.3	0.91	338	34.9	36.2	91.4	174	784	1.28	173	643	<3.00	1060
29	7.08	5.29	0.42	119	30.8	20.2	0.90	16.4	468	1.11	32.2	399	<3.00	419
30	7.1	1.62	0.46	123	27.0	27.2	1.00	15.9	509	1.50	25.2	418	<3.00	445
31	7.12	5.43	0.38	132	24.2	23.8	0.70	7.52	509	1.38	30.9	433	<3.00	440
32	7.33	7.83	0.66	155	28.8	40.5	11.4	31.2	624	1.97	51.8	512	5.00	575
33	7.01	5.28	0.40	42.4	41.7	23.0	3.20	18.2	307	1.11	19.7	260	<3.00	280
34	7.08	10.7	0.50	75.7	28.3	42.0	9.40	7.91	491	1.79	37.2	402	<3.00	405
35	7.19	3.24	0.64	222	41.1	45.0	126	97.2	566	1.40	205	478	<3.00	811
36	7.06	9.96	0.40	42.4	34.3	35.1	3.90	1.41	376	1.43	26.5	331	<3.00	303
37	7.05	3.95	0.68	55.0	56.2	46.7	64.2	13.4	404	1.06	57.3	331	<3.00	435
38	7.78	14.7	0.91	372	46.5	47.7	95.8	187	954	0.81	211	782	5.00	1220
39	7.06	7.84	0.54	164	34.3	30.0	102	54.2	440	1.17	87.9	376	<3.00	602
40	7.13	2.38	0.61	130	26.9	26.4	0.90	21.9	527	1.32	32.1	455	<3.00	467
41	7.63	3.77	0.71	301	33.4	33.5	3.80	116	899	0.96	85.6	737	<3.00	930
42	7.46	1.65	0.67	329	38.2	51.5	106	207	775	1.56	258	636	5.00	1110
43	7.05	1.03	0.53	18.8	48.9	39.3	5.02	8.42	363	1.51	18.8	298	4.02	304
44	7.03	1.24	0.81	18.8	77.0	20.6	6.67	19.7	328	0.87	10.7	269	<3.00	315
45	8.08	1.14	0.91	363	30.0	45.7	32.2	122	1120	1.25	116	922	11.6	1156
46	7.82	4.05	1.03	362	26.3	47.6	44.8	145	1030	1.08	197	842	<3.00	1141
47	8.03	7.63	1.26	409	55.2	64.4	116	244	1100	0.88	324	902	4.27	1440
48	7.07	<0.20	0.35	33.0	99.5	50.7	29.9	50.0	445	1.12	62.7	365	9.05	537
49	7.37	0.31	1.16	206	57.2	50.4	54.6	153	692	0.95	137	567	18.1	871
50	7.16	12.9	0.98	204	70.7	44.5	93.4	214	578	0.57	226	474	11.6	916

续表 1

采样编号	pH	As /($\mu\text{g/L}$)	K ⁺ /(mg/L)	Na ⁺ /(mg/L)	Ca ²⁺ /(mg/L)	Mg ²⁺ /(mg/L)	Cl ⁻ /(mg/L)	SO ₄ ²⁻ /(mg/L)	HCO ₃ ⁻ /(mg/L)	F ⁻ /(mg/L)	Br ⁻ /($\mu\text{g/L}$)	总碱度 /(mg/L)	总酸度 /(mg/L)	TDS /(mg/L)
51	7.36	3.44	1.03	308	47.9	66.5	155	284	692	1.36	282	567	6.53	1212
52	7.59	6.23	0.91	322	26.6	44.0	72.6	136	827	1.22	167	736	<3.00	1020
53	7.37	7.03	0.82	217	48.8	39.9	80.2	110	692	1.00	229	567	11.6	847
54	7.45	6.24	0.79	218	29.8	26.0	9.38	36.3	774	1.00	35.9	634	4.02	711
55	7.14	6.37	0.73	182	44.5	32.8	56.8	114	489	0.95	131	458	<3.00	682
56	7.04	0.40	0.87	45.6	61.9	22.8	11.2	24.2	382	0.89	28.2	313	<3.00	358
57	7.05	0.85	0.75	76.4	59.2	45.6	108	29.2	378	0.70	78.6	310	<3.00	528
58	7.03	2.13	0.68	18.1	59.0	28.2	6.54	16.9	325	0.93	14.4	267	4.02	299
59	7.24	9.17	0.54	195	19.6	20.0	17.9	32.8	572	1.74	53.6	510	<3.00	577
60	7.17	1.30	0.62	121	32.1	39.0	9.90	31.9	581	1.58	34.3	476	4.02	530
61	7.11	0.72	0.62	78.2	35.1	47.4	6.19	40.5	512	1.33	25.3	420	6.53	469
62	7.06	0.52	0.62	44.6	36.2	39.1	4.42	19.6	400	1.44	18.3	328	4.02	350

依据世界卫生组织推荐的饮用水质量标准 (WHO, 2011), 影响研究区地下水水质的主要因素是 As、F 浓度。研究区浅层地下水砷浓度为(5.75±5.42) $\mu\text{g/L}$, 呈现明显的空间变异性; 超过世界卫生组织饮用水推荐准则值(10 $\mu\text{g/L}$)样品比例为 23%, 呈现高暴露风险。地下水氟浓度为(1.29±0.40) mg/L, 超过推荐限值(1.5 mg/L)样品比例达 31%。

4.2 地下水离子浓度与水化学类型

本次研究采集分析的地下水均为浅层孔隙水, 含水岩组为全新统和上更新统含水岩组。根据水化学分析结果, 研究区浅层地下水的总溶解固体 (TDS)浓度为(719.29±310.20) mg/L, 其中大部分样

品为低盐度淡水 (<1000 mg/L), 26%在微咸水 (1000~3000 mg/L)范围内。地下水的化学成分受主要离子(SO₄²⁻、Cl⁻、HCO₃⁻、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺)控制。阴离子成分以 HCO₃⁻为主, SO₄²⁻和 Cl⁻次之, 浓度分别为(617.93±220.25)、(83.73±73.09)、(54.03±58.81) mg/L。阳离子以 Na⁺为优势离子, 其次为 Ca²⁺、Mg²⁺, 浓度分别为(186.04±120.17)、(46.17±27.91)、(39.48±12.39) mg/L。

研究区测试样品总碱度(516±169) mg/L, 总酸度(20.00±4.63) mg/L, 地下水呈碱性。测试样品总碱度与 HCO₃⁻浓度极显著正相关, 相关系数 R=0.997

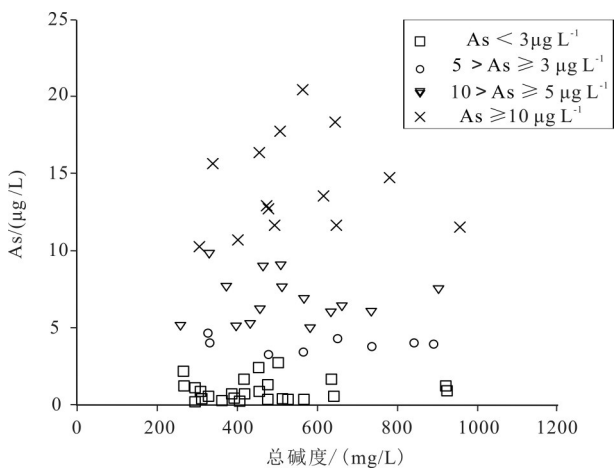


图2 淮河流域安徽太和县高砷地下水总碱度图解
Fig.2 Diagram of total alkalinity of high-arsenic groundwater in Taihe County of Anhui Province, Huaihe River Basin

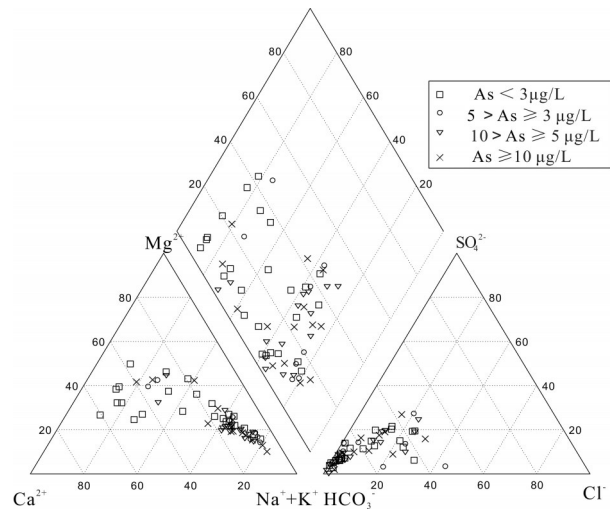


图3 淮河平原安徽太和县地下水 piper图
Fig.3 Piper diagram of the groundwater in Taihe County of Anhui Province, Huaihe River Basin

表2 安徽太和县地下水化学统计分析与评价

Table 2 Statistics and evaluation of groundwater chemistry of Taihe County, Anhui Province in Huaihe River Basin

化学组分	样品数/件	均值±标准差/(mg/L)	范围	地下水质量分类占比/%				
				I类	II类	III类	IV类	V类
Cu	62	0.004±0.003	0.001~0.013	92.9	7.1	0	0	0
Mo	62	0.009±0.006	0~0.023	95.2	5.2	0	0	0
As	62	5.75±5.42*	0~0.020	23.8	45.2	31.0	0	0
Ba	62	0.094±0.079	0.017~0.415	0	64.3	35.7	0	0
Na ⁺	62	193±116	36~435	23.9	19.0	19.0	33.3	4.8
Cl ⁻	62	57.8±64.6	1~210	59.5	28.6	11.9	0	0
SO ₄ ²⁻	62	80.0±68.6	1~303	40.5	42.8	14.3	2.4	0
F ⁻	62	1.370±0.425	1~3		16.7		78.5	4.8
COD	62	0.530±0.222	0~1	97.6	2.4	0	0	0
I	62	0.062±0.056	0.003~0.2	50.0		26.2	23.8	0
NO ₃ ⁻	62	3.170±1.732	0~45	92.9	0	7.1	0	0
NO ₂ ⁻	62	0.096±0.017	0~0.4	52.4	47.6	0	0	0
TDS	62	722±296	280~1450	4.8	23.8	47.6	23.8	0
Mn	62	0.062±0.061	0~0.218		47.6	26.2	26.2	0
HBO ₃ (以B计)	62	0.161±0.066	0.034~0.289	0	26.2	73.8	0	0

注:*计量单位:μg/L。

($P \leq 0.01$),故水样中总碱度表现为HCO₃⁻碱度,总碱度大小总体上反映了HCO₃⁻含量的大小。高砷地下水总碱度主要分布在400~700 mg/L(图2),研究区碳酸盐岩矿物风化作用和离子交换反应升高了地下水的碱度。

优势离子决定了地下水的类型,按piper三线图统计,研究区水化学类型以HCO₃⁻-Na为主,其次为HCO₃⁻-Na·Mg、HCO₃⁻-Na·Ca, HCO₃⁻-Na·Ca·Mg型。高砷地下水的水化学类型主要为HCO₃⁻-Na型(图3)

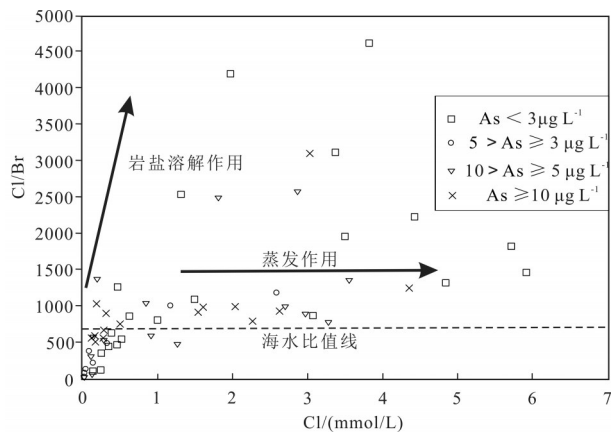


图4 淮河流域安徽太和县地下水Cl/Br比值与Cl相关图
Fig. 4 Correlation between Cl/Br ratio and Cl of groundwater in Taihe County of Anhui Province, Huaihe River Basin

4.3 地下水演化过程

4.3.1 蒸发浓缩作用

Cl和Br也是地下水中普遍存在的溶质,由于Cl、Br在天然水中的保守行为和高溶解度,离子交换反应与矿物表面吸附等过程不能显著改变Cl和Br的浓度。岩盐(NaCl)矿物结构中不含较大的Br离子,其Cl/Br比值一般为104~105(摩尔比),岩盐溶解随着氯离子浓度的增加将产生Cl/Br比值的快速增加;相比之下,地下水的蒸发过程可以改变地下水中Cl和Br的绝对浓度,但不会改变地下水岩盐饱和之前的Cl/Br比值。因此应用Cl、Br及Cl/Br比值可以识别区分地下水的溶解、蒸发等演化过程(Cartwright et al., 2006; Deng et al., 2009; Xie et al., 2012; Xing et al., 2013; Han et al., 2014; Taheri et al., 2017)。

研究区测试样品的Cl⁻浓度范围0.70~210 mg/L,均值(54.03±58.81) mg/L,Br⁻浓度范围为10.7~324 μg/L,均值(104±87.9) μg/L。Cl⁻浓度与Br⁻浓度显著正相关,相关系数0.75($P \leq 0.01$)。样品的Cl⁻、Br⁻浓度较低,Cl/Br(mol)均值为1097±1044,比值变化范围51.0~4603。样品中大部分的Cl/Br比值超过600,显示显著的空间变异性;As超标地下水(>10 μg/L)的Cl/Br比值范围544~3093,均值993。测试样品Cl/Br比值最高值超过4600,地下水Cl浓度不

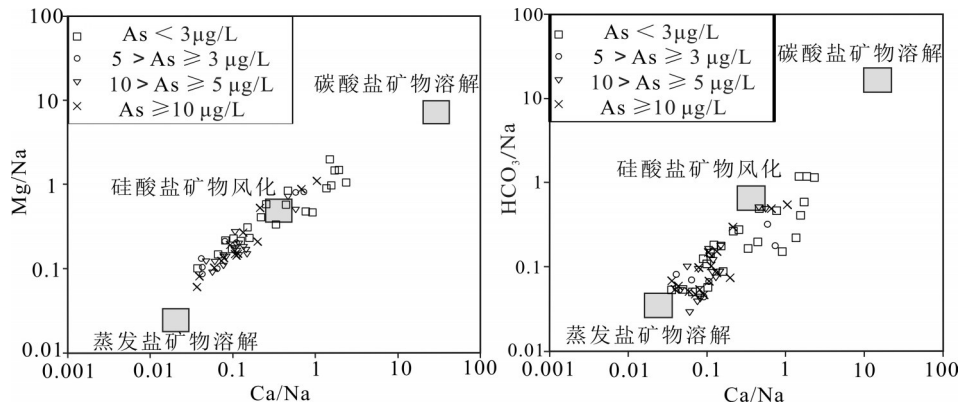


图5 淮河流域安徽太和县高砷地下水 Ca/Na-Mg/Na、HCO₃⁻/Na-Ca/Na 图解

Fig. 5 Diagram of Ca/Na-Mg/Na and HCO₃⁻/Na-Ca/Na of groundwater in Taihe County of Anhui Province, Huaihe River Basin

超过 6 mmol/L,地下水溶解少量的岩盐是 Cl/Br 比值快速增大最可能的机制,较大的 Cl/Br 比值变化范围反映出各测试样品岩盐溶解量的不同。Cl/Br 比与 Cl 浓度之间的关系(图4)表明,蒸发作用、岩盐溶解作用是控制浅层地下水分布的主导过程,高砷地下水 Cl/Br 比值随 Cl 浓度的增加而相对不变,说明高砷地下水更大程度受到蒸发作用的影响。

4.3.2 岩石风化水解作用

Ca/Na、Mg/Na、HCO₃⁻/Na(mol) 比值可以表示地下水矿化度的强弱,也可以得到地下水来源及水质演化的相关信息,在一定程度上为区域水文地球化学演化过程提供判断依据(Zhu et al., 2011; Liu et

al., 2018)。从研究区地下水 Mg/Na-Ca/Na、HCO₃⁻/Na-Ca/Na 关系图(图5)可知,随着 Ca/Na 比值的增大,地下水的 Mg/Na、HCO₃⁻/Na 比值逐渐增加。地下水主要阳离子浓度比值主要分布于蒸发盐矿物溶解与硅酸盐矿物风化作用之间,少部分分布于硅酸盐矿物风化作用与碳酸盐矿物溶解作用之间,表明研究区地下水受到蒸发盐溶解、硅酸盐风化、碳酸盐溶解等过程的共同影响。高砷地下水的离子比值主要分布于蒸发盐矿物溶解与硅酸盐矿物风化作用之间,显示高砷地下水更大程度受到蒸发盐溶解与硅酸盐矿物风化过程的影响。

4.3.3 离子交换吸附作用

Na/Cl 比值(mol)是表征地下水中 Na⁺富集程度的一个水文地球化学参数,可以用来反映离子交换程度(Xing et al., 2013; Han et al., 2014; Yang et al., 2016; Taheri et al., 2017)。淮河流域属于干旱—半干旱地区,蒸发作用强烈,导致岩盐在沉积层累积,岩盐溶解是平原盆地区地下水中 Na⁺和 Cl⁻的主要来源之一。如果岩盐溶解为 Na⁺与 Cl⁻的主要来源,则 Na/Cl(mol) 的比值应为 1:1,高于此比值的 Na⁺则可能有其他来源。本次研究全区采集地下水样 Na/Cl 比值为 9.63±57.4,绝大部分样品远大于 1:1,呈现显著的空间变异性,Na/Cl 比值随 Cl 浓度的增加呈下降趋势;高砷地下水(10 > As ≥ 5 μg/L)、污染地下水(As ≥ 10 μg/L)的 Na/Cl 比值分别为 43.1±85.1、15.7±16.0,全部位于岩盐溶解线上方(图6)。由此推断,研究区地下水的 Na⁺并不仅仅来源于岩盐溶解,地下水总体上可能经历强烈的阳离子交换作用,而

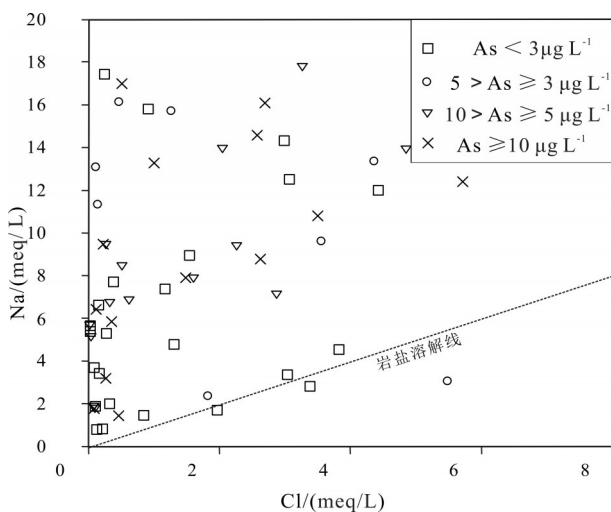


图6 淮河流域安徽太和县高砷地下水 Na-Cl 图解

Fig. 6 Na-Cl diagram of groundwater in Taihe County of Anhui Province, Huaihe River Basin

表3 淮河流域安徽太和县地下水矿物饱和指数
Table 3 Saturation indices of groundwater in Taihe County of Anhui Province, the Huaihe River Basin

样品分组ID	SI(h)	SI(g)	SI(an)	SI(d)	SI(c)	SI(ar)	SI(f)	SI(m)
As < 3 μg/L	-6.80	-1.94	-2.18	1.02	0.47	0.32	-0.87	0
5 > As ≥ 3 μg/L	-6.32	-1.94	-2.19	0.50	0.42	0.27	-1.02	0.12
10 > As ≥ 5 μg/L	-6.43	-2.06	-2.31	0.94	0.36	0.21	-1.12	0.02
As ≥ 10 μg/L	-6.52	-2.00	-2.25	0.35	0.38	0.23	-1.06	0.02

注: SI(h)—岩盐(halite); SI(g)—石膏(gypsum); SI(d)—白云石(dolomite); SI(c)—方解石(calcite); SI(f)—萤石(Fluorite); SI(an)—硬石膏(anhydrite); SI(m)—菱镁矿(Magnesite); SI(ar)—文石(Aragonite)

且高砷地下水的离子交换作用更为显著。

4.4 地下水离子来源与砷的活化

水岩相互作用控制着地下水中主要离子浓度及其赋存状态。本次研究利用 PHREEQC 3.7 计算矿物饱和指数,结果表明:近饱和矿物方解石(0.41)、文石(0.26)、菱镁矿(0.04)的 *SI* 值接近 0,处于准平衡状态;未饱和矿物岩盐(-6.52)、石膏(-1.99)、硬石膏(-2.23)、萤石(-1.02)的 *SI* 值小于 -0.5,表明存在岩石溶解的趋势;白云石(0.70)的 *SI* 大于 0.5,存在化学沉淀的趋势(表3)。地下水中 Cl^- 、 F^- 、 SO_4^{2-} 部分源自岩盐、萤石及石膏、硬石膏矿物的溶解释出。

在自然环境 pH、Eh 条件下,砷元素主要以无机氧化态 As(V) 和还原态 As(III) 元素价态存在。沉积物(土壤)中含砷矿物通常以砷酸盐、亚砷酸盐和硫化物等矿物相存在,在还原条件下,砷黄铁矿是砷的稳定宿主,其伴生砷与地下水砷分布高度相关(Hu et al., 2015; Taheri et al., 2017; Duan et al., 2017; Zhang et al., 2017; Shahid et al., 2018; Gillispie et al., 2019)。地下水动态、氧化还原电位(Eh)、酸碱度(pH)的变化影响沉积物砷的吸附-解析过程,进而影响水体砷的浓度,高 pH、低 Eh 还原条件促进沉积物中砷的解吸和溶解进入地下水而在溶液中积累(高存荣等, 2010; 王杰等, 2015; Duan et al., 2017; Taheri et al., 2017; Zhang et al., 2017; Gillispie et al., 2019)。

地下水中的 SO_4^{2-} 可能源自石膏溶解与硫化物氧化,全区地下水 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ (mol) 比值为 0.76,地下水的 SO_4^{2-} 不仅仅源于石膏矿物的溶解,还有硫化物的氧化。测试样品中的 As 和 SO_4^{2-} 浓度之间正相关(相关系数 $R=0.584$)。分析样品中 $\text{As} < 3 \mu\text{g/L}$ 、 $3 \mu\text{g/L} \leq \text{As} < 5 \mu\text{g/L}$ 、 $5 \mu\text{g/L} \leq \text{As} < 10 \mu\text{g/L}$ 与 $\text{As} \geq 10 \mu\text{g/L}$ 地下

水的 SO_4^{2-} 浓度均值分别为 0.74、1.09、0.92 与 0.93 mmol/L,高砷地下水呈现相对高的硫酸盐浓度。

经 X 射线衍射物相分析,淮河流域浅层(0.2~1 m)沉积物主要矿物成分为石英、钾长石、方解石和黏土矿物,含量分别为 47.1%、3.79%、8.27% 和 33.4%。部分样品中含有少量黄铁矿和菱铁矿,含量分别为 2.5% 和 47.1%,未检测到赤铁矿,反映还原性地下水环境。据地下水化学数据与表层沉积物物相分析结果推测淮河流域沉积物中砷在还原条件下可能以含砷硫化物相存在,由于长期大量开采地下水,地下水流系统环境改变,破坏了含水层固液相动态交换的平衡,触发 As 从固相释放到地下水中。碳酸盐矿物的溶解通常会增加碱度(pH)值,在高 pH 条件下,含砷硫化物的氧化速率增加,地下水 SO_4^{2-} 浓度增高,促进 As 向水体的释出。pH 值的增大也促进 As 从金属氧化物(Fe、Mn)中解析从而增加水中 As 浓度(Duan et al., 2017; Taheri et al., 2017; Zhang et al., 2017; Gillispie et al., 2019)。因此推测含水层沉积物含砷矿物氧化溶解与还原活化是导致原生砷向地下水释出的主要过程。研究区地下水表现出的高矿化度和强烈蒸发作用可能与农业灌溉有较大关系,含水层中原生的矿物组分是造成高砷水的最主要原因。另外,高强度的深层地下水抽取灌溉也可能是导致的高砷水进入浅水含水层的原因之一。

5 结 论

高砷地下水的形成是多因素综合作用的结果,是一个复杂的水文地质过程。高砷地下水的形成是含砷矿物集聚、固相砷的溶解析出及富集砷的水文地质条件等在水岩相互作用过程中多因素综合作用的结果。本次研究选择流域内典型的高砷地下水小尺度流场为天然实验场,解析高砷地下水的形成演化过程,追溯砷的来源及其溶出释放机制。

(1) 研究区地下水砷含量为 $(5.75 \pm 5.42) \mu\text{g/L}$, 具有明显的空间变异性,超过世界卫生组织饮用水推荐准则值的测试样品比例为 23%,呈现高暴露风险,饮用高砷地下水可能是威胁人类健康的主要途径。

(2) 根据水化学成分解析,研究区地下水经历蒸发作用、岩盐溶解、水岩相互作用等过程的影响。高砷地下水的化学类型主要为 HCO_3^- -Na 型,

高砷地下水更大程度受到蒸发作用、阳离子交换作用的影响。

(3)研究区高砷地下水系原生成因,高砷地下水的As源自含水层沉积物原生砷的溶出释放。碱性环境下,含水层沉积物含砷矿物氧化溶解与还原活化可能是高砷地下水形成的主要机制。

References

- Cao Hailong, Xie Xianjun, Wang Yanxin, Pi Kunfu, Li Junxia, Zhan Hongbin, Liu Peng. 2018. Predicting the risk of groundwater arsenic contamination in drinking water wells [J]. *Journal of Hydrology*, 560: 318–325.
- Cartwright I, Weaver T, Fifield L. 2006. Cl/Br ratios and environmental isotopes as indicators of recharge variability and groundwater flow: An example from the southeast Murray Basin, Australia [J]. *Chemical Geology*, 231: 38–56.
- Chen Ying, Sun Yingjie, Wang Fangfang, Wang Yanan, Lu Mou, Zhang Dalei. 2013. Research on arsenic contents and its speciation distribution in sediments of northern suburb water source field in Zhengzhou [J]. *Journal of Qingdao Technological University*, 34(5): 55–60 (in Chinese with English abstract).
- Deng Yamin, Wang Yanxin, Ma Teng. 2009. Isotope and minor element geochemistry of high arsenic groundwater from Hangjinhouqi, the Hetao Plain, Inner Mongolia [J]. *Applied Geochemistry*, 24: 587–599.
- Duan Yanhua, Gan Yiqun, Wang Yanxin, Liu Chongxuan, Yu Kai, Deng Yamin, Zhao Ke, Dong Chuangju. 2017. Arsenic speciation in aquifer sediment under varying groundwater regime and redox conditions at Jiangnan Plain of Central China [J]. *Science of the Total Environment*, 607–608: 992–1000.
- Gao Cunrong, Liu Wenbo, Liu Bin, Li Jinfeng, Li Fei. 2010. Modes of occurrence of arsenic in Quaternary sediments of the Hetao Plain [J]. *Geology in China* 37(3):760–770(in Chinese with English abstract).
- Gao Yanyan, Qian Hui, Huo Henchen, Chen Jie, Wang Haike. 2020. Assessing natural background levels in shallow groundwater in a large semiarid drainage Basin [J]. *Journal of Hydrology*, 584: 124638.
- Garbinski L, Rosen B, Chen J. 2019. Pathways of arsenic uptake and efflux [J]. *Environment International*, 126:585–597.
- Gillispie E, Matteson A, Duckworth O, Neumann R, Phen N, Polizzotto M. 2019. Chemical variability of sediment and groundwater in a Pleistocene aquifer of Cambodia: Implications for arsenic pollution potential [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 245: 441–458.
- Gupta P K, Joshi P, Jahangeer. 2017. In-situ observation and transport modelling of arsenic in Gangetic plain, India [J]. *Emerging Contaminants* 3: 138–143.
- Han D M, Song X F, Currell M J, Yang J L, Xiao G Q. 2014. Chemical and isotopic constraints on evolution of groundwater salinization in the coastal plain aquifer of Laizhou Bay, China [J]. *Journal of Hydrology*, 508: 12–27.
- Han Ying, Zhang Hongmin, Zhang Yongfeng, Zhang Xin. 2017. Distribution regularity origin and quality division of high arsenic, fluorine and iodine contents in groundwater in Datong basin [J]. *Geological survey of China*, 4(1): 57–68 (in Chinese with English abstract).
- Hu Yihong, Zhou Lei, Li Xin, Xu Fandi, Wang Lin, Mo Dongzhi, Zhou Liang, Wang Xin. 2015. Arsenic contamination in Shimen Realgar mine I : As spatial distribution, chemical fractionations and leaching [J]. *Journal of Agro- Environment Sciences*, 4(8): 1515–1521 (in Chinese with English abstract).
- Li Bin, Zhao Chanjuan, Li Peiyao, Yuan Yan. 2013. BCR speciation analysis of arsenic in contaminated soil in arsenic mining area. *Journal of Yunnan University for Nationalities* [J]. *Natural Science* 22(5): 330–333 (in Chinese with English abstract).
- Li Guoli, Zhou Kaie, Zhang Qing, Yuan Hongwu. 2018. The application of a joint numerical simulation system of surface water and groundwater in optimized management of Fuyang water resources[J]. *East China Geology*, 9(3): 234–240 (in Chinese with English abstract).
- Li Mengying, Liu Yonggen, Hou Lei, Zheng Yi, Qi Danhui, Zhao Rong, Ren Wei. 2018. Effects and concentration prediction of environmental al factors on the speciation of arsenic in the sediments of Yangzonghai lakeside wetland [J]. *Research of Environmental Sciences*, 31(9): 1554–1563 (in Chinese with English abstract).
- Li Yongfang, Da Wang Da, Liu Yuyan, Zheng Quanmei, Sun Guifan. 2017. A predictive risk model of groundwater arsenic contamination in China applied to the Huai River Basin, with a focus on the region's cluster of elevated cancer mortalities [J]. *Applied Geochemistry*, 77: 178–183.
- Liu Jiangtao, Cai Wutian, Cao Yueting, Cai Yuemei, Biao Chao, Lu Shuigao, Chen Yuanming. 2018. Hydrochemical characteristics of groundwater and the origin in alluvial-proluvial fan of Qinhe River [J]. *Environmental Science* 39(12): 5428–5439 (in Chinese with English abstract).
- MLR(Ministry of Land and Resources, PRC) and Ministry of water Resources. 2017. GB/T 14848–2017 Quality standard for ground water[S] (in Chinese).
- Shahid N M, Niazi K, Dumat C, Naidu R, Khalid S, Rahman M, Bibi I. 2018. A meta-analysis of the distribution, sources and health risks of arsenic-contaminated groundwater in Pakistan [J]. *Environmental Pollution*, 242(A): 307–319.
- Stopelli E, Duyen V T, Mai T T. 2020. Spatial and temporal evolution of groundwater arsenic contamination in the Red River delta,

- Vietnam: Interplay of mobilisation and retardation processes [J]. *Science of the Total Environment*, 717: 1–13.
- Taheri M, Gharaie M, Mehrzad J, Afshari R, Datta. 2017. Hydrogeochemical and isotopic evaluation of arsenic contaminated waters in an argillic alteration zone [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 175: 1–10.
- Tang Jie, Lin Nianfeng, Bian Jianmin, Liu Wuzhou, Zhang Zhenlin. 1996. Environmental geochemistry of arsenic in the area of arsenic poisoning in Hetao Plain, Inner Mongolia [J]. *Hydrogeology Engineering Geology*, (1): 49–54 (in Chinese with English abstract).
- Wang Jingshan, Zhao Lunshan, Wu Yuebin. 1998. Environmental geochemistry of arsenic in arsenism area of Shanyin and Yingxian, Shanxi Province [J]. *Geoscience*, 12 (2): 243–248 (in Chinese with English abstract).
- WHO (World Health Organization). 2011. Guidelines for Drinking–Water Quality (Fourth edition) [M]. The World Health Organization, Geneva, Switzerland, 1–564.
- Xie Xianjun, Wang Yanxin, Su Chunli, Li Chunxia, Li Mengdi. 2012. Influence of irrigation practices on arsenic mobilization: Evidence from isotope composition and Cl/Br ratios in groundwater from Datong Basin, northern China [J]. *Journal of Hydrology*, 424–425: 37–47.
- Xing Lina, Guo Huamin, Zhan Yanhong. 2013. Groundwater hydrochemical characteristics and processes along flow paths in the North China Plain [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 70–71: 250–264.
- Yang Qingchun, Li Zijun, Ma Hongyun, Wang Luchen, Martín J D. 2016. Identification of the hydrogeochemical processes and assessment of groundwater quality using classic integrated geochemical methods in the Southeastern part of Ordos basin, China [J]. *Environmental Pollution*, 218: 879–888.
- Zhang Fucun, Wen Dongguang, Guo Jianqiang, Zhang Eryong, Hao Aibing, An Yonghui. 2010. Research progress and prospect of geological environment in main endemic areas of China [J]. *Geology in China*, 37 (3): 551–562 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Kexin, Pan Guitang, He Wenhong, Xiao Qinghui, Xu Yadong. 2015. New division of tectonic–strata super region in China [J]. *Earth Science*, 40 (2): 206–233 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Liankai, Qin Xiaoqun, Tang Jiansheng, Liu Wen, Yang Hui. 2017. Review of arsenic geochemical characteristics and its significance on arsenic pollution studies in karst groundwater, Southwest China [J]. *Applied Geochemistry*, 77: 80–88.
- Zhu Bingqi, Yang Xiaoping, Rioual Patrick, Qin Xiaoguang, Liu Ziting, Xiong Heigang, Yu Jingjie. 2011. The Hydrogeochemistry of three watersheds (the Erlqis, Zhungarar and Yili) in northern Xinjiang, NW China [J]. *Applied Geochemistry* 26: 1535–1548.

附中文参考文献

- 陈英, 孙英杰, 王芳芳, 王亚楠, 吕谋, 张大磊. 2013. 郑州北郊水源地质沉积物中砷的含量及形态分布研究[J]. *青岛理工大学学报*, 34 (5): 55–60.
- 高存荣, 刘文波, 刘滨, 李金凤, 李飞. 2010. 河套平原第四纪沉积物中砷的赋存形态分析[J]. *中国地质*, 37(3): 760–770.
- 韩颖, 张宏民, 张永峰, 张欣. 2017. 大同盆地地下水高砷、氟、碘分布规律与成因分析及质量区划[J]. *中国地质调查*, 4(1): 57–68.
- 胡毅鸿, 周蕾, 李欣, 徐凡迪, 王霖, 莫冬至, 周亮, 王欣. 2015. 石门雄黄矿区 As 污染研究 I – As 空间分布、化学形态与酸雨溶出特性[J]. *农业环境科学学报*, 34(8): 1515–1521.
- 李彬, 赵婵娟, 李佩瑶, 袁燕. 2013. 砷矿区受污染土壤中 As 赋存形态分析[J]. *云南民族大学学报(自然科学版)*, 22(5): 330–333.
- 李国礼, 周锴镗, 张庆, 袁红武. 2018. 地表水与地下水联合数值模拟系统在阜阳市水资源优化管理中的应用[J]. *华东地质*, 39(3): 234–240.
- 李梦莹, 刘云根, 侯磊, 郑毅, 齐丹卉, 赵蓉, 任伟. 2018. 阳宗海湖湿地环境因素对沉积物砷赋存形态的影响及浓度水平预测[J]. *环境科学研究*, 31(9): 1554–1563.
- 刘江涛, 蔡五田, 曹月婷, 蔡月梅, 边超, 吕永高, 陈远铭. 2018. 沁河冲洪积扇地下水水化学特征及成因分析[J]. *环境科学*, 39(12): 5428–5439.
- 汤杰, 林年丰, 卞建民, 刘五洲, 张振林. 1996. 内蒙河套平原砷中毒病区砷的环境地球化学研究[J]. *水文地质工程地质*, (1): 49–54.
- 王敬华, 赵伦山, 吴悦斌. 1998. 山西山阴、应县一带砷中毒区砷的环境地球化学研究[J]. *现代地质* 12(2): 243–248.
- 张福存, 文冬光, 郭建强, 张二勇, 郝爱兵, 安永会. 2010. 中国主要地方病区地质环境研究进展与展望[J]. *中国地质*, 37(3): 551–562.
- 张克信, 潘桂棠, 何卫红, 肖庆辉, 徐亚东. 2015. 中国构造–地层大区划分新方案[J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 40(2): 206–233.
- 中华人民共和国国土资源部和水利部. 2017. GB/T 14848–2017 地下水质量标准[S].